



REF AP

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 102 22 788 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 04 B 35/65**  
C 04 B 35/01  
C 04 B 35/622

②1 Aktenzeichen: 102 22 788.8  
②2 Anmeldetag: 23. 5. 2002  
④3 Offenlegungstag: 11. 12. 2003

J4

DE 102 22 788 A 1

⑦1 Anmelder:

Universität Bremen, 28359 Bremen, DE; Robert  
Bosch GmbH, 70469 Stuttgart, DE

⑦2 Erfinder:

Schulte, Thomas, 70376 Stuttgart, DE;  
Kristoffersson, Annika, 70499 Stuttgart, DE;  
Dierkes, Stephan, 28195 Bremen, DE; Grathwohl,  
Georg, 28207 Bremen, DE; Kuntz, Meinhard, 28211  
Bremen, DE

⑤6 Entgegenhaltungen:

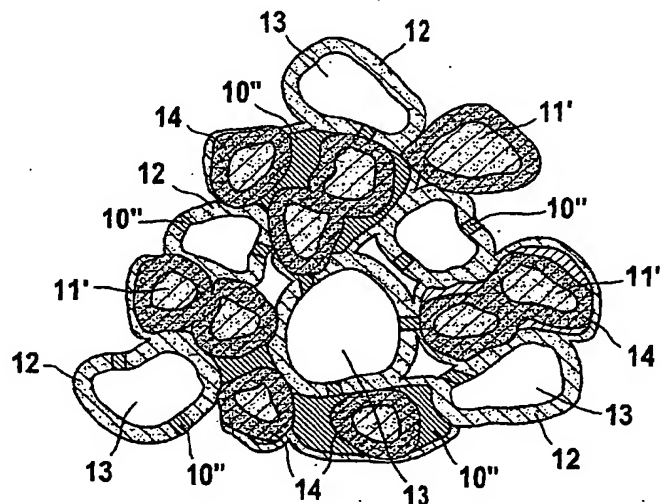
DE 43 02 721 A1  
DE 41 26 738 A1  
DE 40 39 530 A1  
EP 06 50 467 B1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Keramischer Werkstoff mit einer zumindest im Wesentlichen oxidkeramischen Matrix und darin eingebetteten Poren sowie Verfahren zu dessen Herstellung

⑤7 Es wird ein keramischer Werkstoff mit einer zumindest im Wesentlichen oxidkeramischen Matrix und darin eingebetteten, zumindest überwiegend geschlossenen Poren (13) vorgeschlagen, der durch Reaktionssintern einer Ausgangsmischung mit mindestens einem Metall und/oder mindestens einer Metalllegierung sowie mindestens einem keramischen Werkstoff in einer oxidierenden Atmosphäre erhalten worden ist. Daneben wird ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Werkstoffes vorgeschlagen, wobei eine Ausgangsmischung mit mindestens einem Metallpulver und/oder mindestens einem Metalllegierungspulver (10) sowie mindestens einem Keramikpulver (11) vorbereitet wird, die Ausgangsmischung zur Ausbildung eines Grünkörpers einer Formgebung unterzogen wird, und der Grünkörper mittels Reaktionssintern in einer oxidierenden Atmosphäre in den keramischen Werkstoff mit der oxidkeramischen Matrix und den darin eingebetteten, zumindest überwiegend geschlossenen Poren (13) überführt wird.



DE 102 22 788 A 1

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen keramischen Werkstoff mit einer zumindest im Wesentlichen oxidkeramischen Matrix und darin eingebetteten Poren sowie ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Werkstoffes nach der Gattung der unabhängigen Ansprüche.

## Stand der Technik

[0002] Zur Herstellung einer gasdichten, hochtemperaturfesten Keramik-Keramik- oder Metall-Keramik-Verbindung sind Techniken wie Glasschmelzen ("glass melting"), CVD ("chemical vapour deposition"), Plasma-Sprühen oder PVD ("physical vapor deposition") bekannt. Weiter werden auch Verbindungstechniken eingesetzt, die anorganische Binder, Zemente oder Sole auf Basis von  $\text{SiO}_2$  oder Aluminiumphosphaten verwenden. Für Niedertemperaturanwendungen, d. h. Verbindungen, die maximal  $500^\circ\text{C}$  ausgesetzt sind, können zudem auch Kleber auf Basis von Epoxidharzen eingesetzt werden.

[0003] Wird ein keramischer Werkstoff eingesetzt, der von pulverförmigen Ausgangsstoffen ausgeht, beispielsweise eine Mischung eines anorganischen Binders mit einem pulverförmigen keramischen Füllstoff, führt dies in der Regel zunächst zu einem porösen Grünkörper, der im Laufe eines weiteren Sinterns schrumpft. Insofern ist eine aus einem solchen Material gebildete Verbindung oder Dichtung zwischen zwei, beispielsweise gesinterten Keramiken oder einer gesinterten Keramik und einem Metall erheblichen, bereits aus dem Herstellungsverfahren herrührenden Zugspannungen ausgesetzt, was vielfach zu Rissen und Ablösungen führt, so dass eine Gasdichtigkeit nicht gegeben ist. –

[0004] Aus EP 0 650 467 B1 ist ein Verfahren zur Herstellung einer Oxidkeramik bekannt. Dazu wird eine Al-Si-Legierungspulver gemeinsam mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver in oxidierender Atmosphäre einem Reaktionssinterprozess unterzogen. Bei diesem Verfahren ist wesentlich, dass die eingesetzte Al-Si-Legierung spröde ist, so dass vor dem Reaktionssintern eine zwingend erforderliche Vermahlung des Legierungspulvers mit dem Aluminiumoxidpulver möglich wird. Die gemäß EP 0 650 467 B1 erhaltene Oxidkeramik ist jedoch nicht gasdicht und weist den Nachteil auf, dass sie bei dem Reaktionssintern schrumpft.

[0005] In DE 43 02 721 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung von feinen,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthaltenden keramischen Formkörpern bekannt, wobei pulverförmiges, metallisches Aluminium zusammen mit Aluminiumoxid in Gegenwart von Sauerstoff gemahlen wird, bis sich aus dem metallischen Aluminiumpulver ein Aluminiumoxid oder eine aluminiumorganische Verbindung gebildet hat. Anschließend wird das so vorbehandelte Pulver dann zu einem Grünkörper geformt, der in sauerstoffhaltiger Atmosphäre erhitzt wird, bis mindestens 50% des nach dem Mahlen verbliebenen metallischen Aluminiumpulvers zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reagiert haben. Abschließend wird der Grünkörper dann bei  $1100^\circ\text{C}$  bis  $1650^\circ\text{C}$  gesintert. Auch in diesem Fall ist nachteilig, dass einerseits eine Nassvermahlung des Aluminiumpulvers erfolgen muss, und dass weiter der erhaltene Werkstoff nicht gasdicht ist bzw. der Grünkörper beim Sintern schrumpft.

[0006] Im Übrigen sei noch auf den Artikel von N. Clausen, T. Le und S. Wu, "Low-shrinkage Reaction-bonded Alumina", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 5, (1989), Seiten 29 bis 35, verwiesen, in dem weitere Eigenschaften eines analog zu DE 43 02 721 A1 hergestellten Werkstoffes beschrieben sind.

[0007] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung eines oxidischen, insbesondere polykristallinen

keramischen Werkstoffes, der auch als oxidischer Keramik-Metall-Kompositwerkstoff bezeichnet werden kann, mit variabel einstellbarer Porosität, der von einer insbesondere pulverförmigen Ausgangsmischung ausgeht, und der einerseits gasdicht hergestellt werden kann und der andererseits im Laufe eines Reaktionssinterprozesses nicht schrumpft oder sich bevorzugt dabei sogar ausdehnt, um auf diese Weise ein Material zur Verfügung zu haben, das beispielsweise zur zuverlässigen und dichten Verbindung einer Keramik mit einem Metall oder zur zuverlässigen Abdichtung einer Verbindung zwischen zwei Keramiken oder zwei Metallen geeignet ist.

## Vorteile der Erfindung

[0008] Der erfindungsgemäße keramische Werkstoff und das erfindungsgemäße Verfahren zu dessen Herstellung hat gegenüber dem Stand der Technik den Vorteil, dass über das Reaktionssintern aus der zunächst insbesondere pulverförmigen Ausgangsmischung und dem daraus durch Formgebung hergestellten Grünkörper ein polykristallines keramisches Material mit variabel einstellbarer Porosität erhältlich ist, das keine effektive Sinterschwindung im Laufe der mit dem Reaktionssintern einher gehenden Wärmebehandlung aufweist. Weiter kann über die Zusammensetzung des zunächst hergestellten Grünkörpers und eine geeignete Prozessführung auch erreicht werden, dass der erfindungsgemäße keramische Werkstoff eine geringe permanente Volumenzunahme bei dem Reaktionssintern aufweist und/oder nach Abschluss des Herstellungsverfahrens gasdicht ist.

[0009] Insofern hat man nun einen keramischen Werkstoff zur Verfügung, der ideal zur gasdichten Verbindung von Keramiken untereinander oder zum Verbinden oder Versiegeln von unterschiedlichen Komponenten miteinander, beispielsweise zum Verbinden einer Keramik mit einem Metall, geeignet ist. Daneben wird dadurch, dass bei dem Reaktionssintern keine Schwindung und in der Regel sogar eine zumindest geringe Ausdehnung des gesinterten Materials oder Grünkörpers auftritt, ein rissfreies Material erhalten, das bei Verwendung als Dichtung einer vorteilhaften Druckspannung ausgesetzt ist.

[0010] Schließlich ist es ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber der Vorgehensweise gemäß EP 0 650 467 B1, dass dabei nicht besonders feine Metallpulverteilchen, beispielsweise Aluminiumpulverteilchen, eingesetzt werden müssen, die die Gefahr von unter starker Wärmeentwicklung ablaufenden oxidierenden Reaktionen, die zu einem Brand oder einer Explosion führen können, in sich bergen.

[0011] Überdies kann bei der Herstellung des erfindungsgemäßen keramischen Werkstoffes mit seinen in der Matrix eingeschlossenen Poren unter dem Aspekt der Reduktion der Sinterschwindung auch auf den Einsatz eines üblichen organischen Porenbildners, beispielsweise Ruß oder Glas-kohlenstoff, verzichtet werden, durch dessen Verwendung überdies die gewünschte Gasdichtigkeit aufgrund der bei dessen Pyrolyse auftretenden Gase verloren ginge. Insbesondere sei betont, dass der erfindungsgemäße keramische Werkstoff frei von organischen Bestandteilen wie Polymeren ist.

[0012] Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den in den Unteransprüchen genannten Maßnahmen.

[0013] So ist bei dem keramischen Werkstoff und dem Verfahren zu dessen Herstellung vorteilhaft, dass sich die mittlere Größe der Poren und in Grenzen auch die Porengrößenverteilung sehr einfach über die mittlere Teilchengröße und die Teilchengrößenverteilung des in die Ausgangsmi-

schung eingesetzten Metallpulvers bzw. Legierungspulvers auf im Wesentlichen ähnliche Werte einstellen lässt.

[0014] Zudem ist vorteilhaft, dass das durchgeführte Reaktionsintern gegenüber dem Stand der Technik bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen erfolgen kann, und dass auch keine gemeinsame Vermahlung der eingesetzten Metallpulverteilen bzw. Metalllegierungspulverteilen mit den eingesetzten Keramikpulverteilen, insbesondere Metalloxidpulverteilen, erforderlich ist. Insofern können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung des keramischen Werkstoffes vorteilhaft sowohl spröde als auch duktile Metalle oder Legierungen eingesetzt werden.

[0015] Daneben ist vorteilhaft, wenn die eingesetzte Ausgangsmischung derart zusammengesetzt ist, dass sich daraus nach dem Reaktionssintern zumindest teilweise ein Metalloxid, insbesondere ein binäres Metalloxid oder eine Mischung daraus, vorzugsweise ein Spinell, bildet. Dies führt zu einem besonders stabilen keramischen Werkstoff mit guten mechanischen Eigenschaften.

[0016] Weiter ist vorteilhaft, wenn die eingesetzte Ausgangsmischung Metallpulverteilen oder Legierungspulverteilen mit vergleichsweise großem mittleren Teilchendurchmesser, insbesondere von 1 µm bis 200 µm, vorzugsweise von 5 µm bis 50 µm, und diesen gegenüber feineren Metalloxidpulverteilen, insbesondere mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,3 µm bis 50 µm, vorzugsweise 1 µm bis 10 µm, aufweist. Dies erleichtert das Einstellen einer insbesondere zumindest weitgehend geschlossenen, vergleichsweise hohen Porosität des keramischen Werkstoffes zwischen 5% und 40% unter Wahrung der Gasdichtigkeit, und fördert über erhöhte Kapillarkräfte das Austreten der erzeugten flüssigen Metallschmelze in die benachbarte Matrix mit den Keramikpulverteilen im Laufe des Reaktionssinterns, was dazu führt, dass sich am Ort der Metallteilchen die gewünschten Poren mit zu diesen zumindest näherungsweise ähnlicher Größe ausbilden.

[0017] Die Porosität des erhaltenen keramischen Werkstoffes wird im Übrigen beispielsweise durch Präparation eines Schliffes und eine anschließende Analyse der präparierten Oberfläche mit Hilfe eines Elektronenmikroskopes (SEM = "Scanning Electron Mikroskopy") ermittelt, da sich auf diese Weise auch geschlossene Poren erfassen lassen. Daneben eignet sich auch das Archimedische Prinzip zur Messung der Porosität sowie mit Einschränkungen die Hg-Porosimetrie oder ein He-Pyknometer.

[0018] An dieser Stelle sei weiter betont, dass die erreichte Gasdichtigkeit trotz der Porosität des keramischen Werkstoffes vor allem darauf zurückzuführen ist, dass die Poren in dem keramischen Werkstoff zumindest im Wesentlichen geschlossen sind, d. h. dass es sich bei der erzielten Porosität von 5% bis 40%, insbesondere von 15% bis 35%, zumindest im Wesentlichen um eine geschlossene Porosität handelt. Dies ergibt sich, wie bereits angedeutet, daraus, dass der von den Poren eingenommene Raum zumindest näherungsweise dem von den ursprünglich eingesetzten Metallpulverteilen oder Legierungspulverteilen eingenommenen Raum entspricht, d. h. die Porengröße und die Porengrößenverteilung entspricht näherungsweise der mittleren Teilchengröße der eingesetzten Metallpulverteilen bzw. Legierungspulverteilen. Insofern weisen auch die Poren einen mittleren Porendurchmesser von näherungsweise 1 µm bis 200 µm, insbesondere 5 µm bis 50 µm, auf. Daneben sei noch erwähnt, dass beispielsweise in dem Fall, dass ein gasdichter keramischer Werkstoff nicht erforderlich oder nicht erwünscht ist, die Porosität des keramischen Werkstoffes auch auf mehr als 40% eingestellt werden kann.

[0019] Zur Herstellung einer elektrisch gut isolierenden Verbindung zwischen zwei Keramiken oder zwischen einer

Keramik und einem Metall ist schließlich vorteilhaft, dass der erfindungsgemäße keramische Werkstoff beispielsweise dadurch, dass die Bestandteile der Ausgangsmischung bei dem Reaktionssintern möglichst weitgehend oder vollständig oxidiert werden, auch als elektrisch isolierender Werkstoff erhalten werden kann, d. h. er weist dann bei Raumtemperatur einen elektrischen Widerstand von mindestens  $10^{10} \Omega m$ , insbesondere von mindestens  $10^{14} \Omega m$ , auf. In diesem Fall ist insbesondere darauf zu achten, dass möglichst wenig metallische Gefügebereiche in der Matrix vorliegen bzw. dass diese zumindest keine leitfähigen Pfade in der Matrix bilden.

#### Zeichnungen

[0020] Die Erfindung wird anhand der Zeichnungen und in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Es zeigt Fig. 1 einen ersten Verfahrensschritt bei der Herstellung des keramischen Werkstoffes aus der Ausgangsmischung, Fig. 2 einen nachfolgenden Verfahrensschritt und Fig. 3 einen weiteren Verfahrensschritt.

#### Ausführungsbeispiele

[0021] Das vorliegende Ausführungsbeispiel geht zunächst von einer Ausgangsmischung eines Pulvers einer Al-Basislegierung, insbesondere einer Al-Mg-Legierung wie AlMg5 mit einem Anteil von 5 Gew% Mg mit einem Keramikpulver, insbesondere einem Metalloxidpulver wie MgO, aus.

[0022] Im Einzelnen werden 25,00 g AlMg5-Pulver mit einer mittleren Teilchengröße zwischen 1 µm und 200 µm, vorzugsweise 10 µm bis 50 µm, beispielsweise etwa 30 µm mit einer Standardabweichung von ca. 10 pro (Hersteller: Eckart Mepura, Typbezeichnung: ECKA Aluminiumgrieß A5), mit 15,66 g MgO-Pulver mit einer mittleren Teilchengröße von 0,5 µm bis 50 µm, beispielsweise 4 µm, und einer spezifischen Oberfläche von beispielsweise  $1,2 m^2/g$  eingesetzt.

[0023] Diese Mischung ist derart stöchiometrisch zusammengesetzt, dass sich bei einer vollständigen Oxidation der Al-Mg-Legierung im Rahmen des nachfolgenden Reaktionssinterns ein Spinell der Art  $MgAl_2O_4$  mit dem Magnesiumoxid bildet.

[0024] Die eingesetzten Ausgangspulver werden zunächst in Ethanol eingebracht und dort intensiv gerührt, bevor das Ethanol wieder abgezogen wird. Anschließend wird die Pulvermischung einer Formgebung unterzogen, d. h. in eine Form eingebracht und so zu einem Grünkörper geformt, der nachfolgend verdichtet wird, so dass sich eine Gründichte des Grünkörpers von 45% bis 55%, vorzugsweise 47% bis 52%, einstellt.

[0025] Wird diese Gründichte unterschritten, weist der schließlich erhaltene keramische Werkstoff in der Regel eine zu hohe offene Porosität auf und/oder das sich im Laufe des nachfolgenden Reaktionssinterns verflüssigende Metall tritt teilweise aus dem Grünkörper aus, was die Gasdichtigkeit beeinträchtigt.

[0026] Anschließend an die Formgebung zur Ausbildung des Grünkörpers erfolgt dann im Rahmen einer Wärmebehandlung ein Reaktionssintern in einer oxidierenden Gasatmosphäre, beispielsweise unter Luft, Sauerstoff oder einer sonstigen sauerstoffhaltigen Atmosphäre. Bevorzugt erfolgt das Reaktionssintern unter Luft bei definierter Luftfeuchtigkeit.

[0027] Ein typisches Wärmebehandlungsprogramm sieht vor, dass der Grünkörper zunächst von Raumtemperatur mit einer Aufheizrate von 2 K/min bis 5 K/min, beispielsweise

3 K/min, auf 550°C aufgeheizt wird. Danach erfolgt ein weiteres Aufheizen von 550°C auf 700°C mit einer Aufheizrate von 0,5 K/min bis 3 K/min, beispielsweise mit 1 K/min. Nach Erreichen von 700°C wird der Grünkörper mit einer Aufheizrate von 0,5 K/min bis 3 K/min, beispielsweise 0,5 K/min, weiter auf 1000°C aufgeheizt. Nach Erreichen der Endtemperatur von 1000°C wird der gesinterte Körper dort über 0 bis 3 h, beispielsweise zwei Stunden, gehalten, und anschließend mit einer Abkühlrate von 10 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt.

[0028] Ein alternatives Wärmebehandlungsprogramm sieht vor, dass der Grünkörper zunächst von Raumtemperatur mit einer Aufheizrate von 2 K/min bis 5 K/min direkt auf 700°C aufgeheizt wird. Danach erfolgt dann ein weiteres Aufheizen von 700°C auf 900°C mit einer Aufheizrate von 1 K/min bis 2 K/min, beispielsweise mit 1 K/min, und schließlich von 900°C auf 1000°C mit einer Aufheizrate von 0,5 K/min bis 1 K/min. Nach Erreichen der Endtemperatur von 1000°C wird der gesinterte Körper dort erneut 0 h bis 3 h, beispielsweise 2 h, gehalten, und anschließend mit einer Abkühlrate von 10 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt.

[0029] Im Laufe des Reaktionssinterns werden die in dem Grünkörper enthaltenen Legierungspulverteilchen oder allgemeiner Metallpulverteilchen, wie dies ausgehend von Fig. 1 erläutert wird, die die Ausgangsmischung mit Metallpulverteilchen 10 und Keramikpulverteilchen 11 zeigt, zunächst oberflächlich oxidiert, bevor bei weiter steigenden Temperaturen das im Inneren der nun oberflächlich oxidierten Metallpulverteilchen vorliegende Metall bzw. die dort vorliegende Legierung schmilzt. Dies wird mit Hilfe der Fig. 2 erläutert, wo angedeutet ist, wie sich aus den Metallpulverteilchen 10 eine Metallschmelze 10' gebildet hat, die von einer Oxidhülle 12 eingeschlossen ist. Danach brechen bei weiter steigender Temperatur die oberflächlich oxidierten, im Inneren die Metallschmelze 10' aufweisenden Teilchen auf, so dass das flüssige Metall bzw. die flüssige Metalllegierung aufgrund von Kapillarkräften und der möglichst guten Benetzbarkeit der Keramikpulverteilchen 11, die, wie erwähnt, bevorzugt aus einem Metalloxid bestehen, mit der Metallschmelze 10' austritt, und die Oxidhülle 12, die nicht geschmolzen ist und aufgrund der eingesetzten Keramikpulverteilchen 11 eine poröse, wie ein Schwamm wirkende Matrix bildet, zunächst durchdringt und dann mit dieser reagiert, so dass sich im erläuterten Beispiel eine gasdichte Matrix bildet. Diese weist gemäß Fig. 3 ein Spinell 14, im erläuterten Beispiel  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , gegebenenfalls nicht abreagierte Metallreste 10", zumindest weitgehend geschlossene Poren 13 an den Orten der vormals dort vorhandenen Metallpulverteilchen 10 und gegebenenfalls noch Reste der Keramikpulverteilchen 11' auf. Insofern kann man den hergestellten oxidischen keramischen Werkstoff aufgrund der in der Regel noch vorhandenen Metall- oder Legierungsreste auch als Metall-Keramik-Kompositwerkstoff bezeichnen.

[0030] Bei dem mit Hilfe der Fig. 1 bis 3 erläuterten Reaktionsmechanismus kann der Grad der Oxidation der Metallpulverteilchen 10 zunächst durch das Wärmebehandlungsprogramm, die Auswahl des Metalles bzw. der Legierung und deren Teilchengröße beeinflusst werden. Weiter ist es hinsichtlich eines möglichst weitgehenden und effektiven Austretens bzw. Übertretens der Metallschmelze 10' in den umgebenden Bereich mit dem Metalloxid bzw. den Keramikteilchen 11 wichtig, dass die Metallschmelze 10' die Metalloxidpulverteilchen 11 effektiv benetzt, was, wie erläutert, auch dazu führt, dass das Innere der oberflächlich oxidierten und im Inneren aufgeschmolzenen Metallpulverteilchen 10 eine zu bildende, in der Regel geschlossene Pore 13 definiert.

[0031] Insbesondere ist es über eine geeignete Temperaturführung bei der Wärmebehandlung möglich, den Zeitpunkt bzw. die Temperatur, bei der die Metallschmelze 10' aus den oberflächlich oxidierten Teilchen austritt, beispielsweise präzise einzustellen, so dass die Reaktion des flüssigen Metalls mit den Keramikpulverteilchen 11 innerhalb eines definierten Temperaturbereiches erfolgt, der möglichst an die gewünschte polykristalline Matrixphase, d. h. im erläuterten Beispiel die zumindest teilweise zu bildende chemische Verbindung  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , angepasst ist.

[0032] Im Übrigen sei noch erwähnt, dass die Wärmebehandlung auch als zweistufiger Prozess vorgenommen werden kann, wobei nach dem Abschluss einer ersten Stufe ein mechanisches Bearbeiten wie ein Schleifen, Polieren, Fräsen oder Schneiden des zunächst aus dem Grünkörper erhaltenen Körpers erfolgt, der beispielsweise als "Braun-Körper" ("brown" ceramic) bezeichnet werden kann, und dass sich erst daran dann die zweite Stufe der Wärmebehandlung anschließt, in deren Verlauf sich durch das Reaktionssintern der keramische Werkstoff bildet.

[0033] Im erläuterten Beispiel einer Ausgangsmischung mit dem Al-Mg-Legierungspulver als Metallpulverteilchen 10 und dem  $\text{MgO}$ -Pulver als Keramikpulverteilchen 11 tritt die zunächst passivierende Bildung der Oxidhülle 12 oder allgemeiner Keramikhülle 12 im Temperaturbereich zwischen 350°C und der Schmelztemperatur des Metalls, insbesondere zwischen 500°C und 600°C, auf der Oberfläche der Metallpulverteilchen 10 auf, so dass das Aufschmelzen der Legierung danach innerhalb dieser oberflächlich oxidierten Pulverteilchen bzw. innerhalb der oxidkeramischen Hülle 12 erfolgt. Dabei ist weiter die Sinteratmosphäre und die Aufheizgeschwindigkeit so gewählt, dass diese Hülle 12 zunächst auch jenseits der Schmelztemperatur der eingeschlossenen Metallschmelze 10' intakt bleibt und diese so umschließt.

[0034] Im Laufe des weiteren Temperaturanstiegs bei der Wärmebehandlung expandieren dann sowohl Oxidhülle 12 als auch die eingeschlossene Metallschmelze 10'. Da der thermische Ausdehnungskoeffizient der Metallschmelze 10' größer als der der Keramikhülle 12 ist, kommt es bei wachsender Temperatur zu einer kritischen Spannung und zu einem Aufbrechen der Keramikhülle 12 bei einer definierten Auslauftemperatur, so dass die im Inneren der oxidierten Pulverteilchen befindliche Metallschmelze 10' austritt und die umgebende Keramikmatrix mit den Metalloxidpulverteilchen 11 benetzt. Dieses Ausfließen wird durch die erwähnten günstigen Benetzungseigenschaften der Matrix und Kapillarkräfte unterstützt, so dass die Metallschmelze 10' praktisch vollständig aus den Hüllen 12 in die Matrix gesaugt wird.

[0035] Im Übrigen ist zu beachten, dass die Auslauftemperatur von der Teilchengröße der Metallpulverteilchen 10, ihrer chemischen Zusammensetzung und dem Feuchtegehalt der Sinteratmosphäre beeinflusst wird. Bevorzugt erfolgt das Aufbrechen und Auslaufen in einem möglichst festgelegten Temperaturintervall von 700°C bis 900°C, besonders bevorzugt 750°C bis 850°C. Unmittelbar nach dem Auslaufen laufen dann chemische Reaktionen ab, die zur Verfestigung und Verdichtung der Matrix führen. So steht zunächst in dem noch offenporigen Körper Sauerstoff aus der Atmosphäre für die zumindest partielle Oxidation der Metallschmelze 10' zur Verfügung, so dass im erläuterten Beispiel primär Aluminiumoxid entsteht, sekundär aber auch bereits komplexere Mischoxide wie Spinell. Diese Reaktionen sind mit einer lokalen Volumenexpansion unter gleichzeitiger Matrixverdichtung verbunden und führen so zu dem gewünschten schaumartigen zumindest weitgehend, insbesondere vollständig gasdichten Gefüge, in dem die

Orte, an denen sich zuvor die Metallschmelze 10' befand, als geschlossene Poren 13 vorliegen, die von der neu gebildeten Matrix aus dem oxidkeramischen Werkstoff vollständig umschlossen sind.

[0036] Wird der vorstehend erläuterte Reaktionsprozess bei einer Temperatur von maximal 1000°C geführt, entsteht im Beispiel ein mehrphasiges Gefüge mit einem dominierenden Anteil von Spinell sowie  $MgO$ ,  $Al_2O_3$  und geringen Resten von metallischem Al, wobei die Phasenanteile je nach Wahl der Ausgangszusammensetzung, Teilchengrößen in der Ausgangsmischung, Aufheizgeschwindigkeiten, Maximaltemperatur, Sinteratmosphäre und Haltezeit variieren. Insofern ist dieser Werkstoff ein schaumartiger Metall-Keramik-Verbundwerkstoff.

[0037] Eine überwiegende oder vollständige Umsetzung der Matrix zu Spinell kann durch eine Endtemperatur ab 1200°C erreicht werden.

[0038] Insgesamt wird nach Abschluss des erläuterten Verfahrens stets ein oxidkeramischer Werkstoff mit einer oxidkeramischen Matrix mit darin eingebetteten geschlossenen Poren 13 sowie gegebenenfalls metallischen Gefügebereichen erhalten, wobei die Orte und Größen der Poren 13 weitgehend durch die Orte der zuvor dort befindlichen Metallpulverteilchen 10 definiert werden.

[0039] Dieser Werkstoff weist somit eine weitestgehend geschlossene Porosität auf und ist in der Regel gasdicht.

[0040] Unter dem Begriff "gasdichter Werkstoff" wird dabei ein Werkstoff verstanden, der bei einem Druck von 4 bar gegenüber Luft als äußeres Gas nur eine vernachlässigbar geringe Gasdurchlässigkeit aufweist.

[0041] Gegenüber dem Volumen des Grünkörpers vor dem Reaktionssintern weist der nach dem Reaktionssintern erhaltene Formkörper eine Volumenzunahme von 0% bis 10%, insbesondere 0% bis 3%, auf.

[0042] Es sei weiter betont, dass es im Rahmen des erläuterten Ausführungsbeispiels ohne Weiteres möglich ist, die Gründichte des zunächst erzeugten Grünkörpers und die Zusammensetzung der Ausgangsmischung derart abzustimmen, dass im Laufe des Reaktionssinterns eine Volumenzunahme zwischen 0% und 20%, insbesondere von 1% bis 5%, auftritt, so dass der nach dem Sintern erhaltene Formkörper ein gegenüber dem Grünkörper entsprechend größeres oder gleiches Volumen aufweist.

[0043] Generell ist es ein typisches Merkmal des durch das erläuterte Verfahren erhaltenen keramischen Werkstoffes, dass dieser weitaus überwiegend geschlossene Poren 13 aufweist, die die Plätze der zuvor eingesetzten Metallpulverteilchen 10 einnehmen. Zudem wird durch den Austritt der Metallschmelze 10' die die Poren 13 umgebende Matrix verdichtet, so dass man eine gasdichte Umgebung der Poren 13 erhält, während gleichzeitig keine Schrumpfung des Grünkörpers auftritt. Die fehlende Schrumpfung beruht vor allem darauf, dass die vergleichsweise großen Poren, die in dem erhaltenen keramischen Werkstoff vorliegen, keine oder nur eine geringe Tendenz zur Schrumpfung aufweisen und durch ihre zumindest noch in Resten vorhandene Oxidhülle 12 stabilisiert werden.

[0044] Insofern stellt sich ein keramischer Werkstoff ein, der als keramischer Schaut mit zumindest weitgehend geschlossenen Poren beschreibbar ist.

[0045] Neben dem erläuterten Beispiel eignen sich prinzipiell auch andere Metalle, Legierungen oder Metalloxide zur Herstellung eines keramischen Werkstoffes mit den erläuterten Eigenschaften. Bevorzugt wird dabei als Metall eine Legierung eines Elementes der dritten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente mit einem Element der ersten und/oder der zweiten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente und/oder als Metall ein Element der

zweiten oder der dritten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente eingesetzt. Das Metalloxid ist bevorzugt ein Erdalkalimetalloxid oder ein Oxid mit mindestens einem der Elemente Skandium, Yttrium, Lanthan, Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Wolfram oder Silizium, insbesondere  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  oder Yttriumoxid.

[0046] Besonders bevorzugt wird in die Ausgangsmischung als erster Bestandteil stets Aluminiumpulver oder ein Aluminium-Basislegierungspulver eingesetzt, d. h. eine Legierung, deren Hauptbestandteil Aluminium ist, wobei dieser Legierung zur Steuerung der Prozesskinetik und Zusammensetzung der entstehenden Phasen weitere Bestandteile wie Mg oder Si zugesetzt sein können.

[0047] Insbesondere kann das eingesetzte Metall- oder Legierungspulver duktil oder spröde sein, und auch eine Vorbehandlung wie Mahlen oder Konditionieren ist nicht erforderlich.

[0048] Über die Teilchengröße, die generell vergleichsweise grob ist, lässt sich die Prozesskinetik und Reaktionsausbeute wie ausgeführt optimieren.

[0049] Daneben wird der Ausgangsmischung ein Keramikpulver zugesetzt, das deutlich oberhalb der Schmelztemperatur des eingesetzten Metalls oder der eingesetzten Metalllegierung aber unterhalb von 1000°C von der flüssigen Phase des Metalls oder der Metalllegierung, d. h. der Al-Basislegierung, benetzt wird. Dazu kommen neben dem bereits erwähnten  $MgO$  vor allem  $SiO_2$  oder  $MgAl_2O_4$  in Frage.

[0050] Schließlich ist es erforderlich, dass das Keramikpulver zumindest teilweise chemisch mit dem Metall oder der Metalllegierung und dem Sauerstoff der Atmosphäre reagieren kann.

[0051] Die Teilchengröße des eingesetzten Keramikpulvers 11 ist bevorzugt kleiner als die des eingesetzten Metallpulvers 10 gewählt. Sie beeinflusst ebenfalls die Prozesskinetik.

[0052] Die deutlich besten Ergebnisse wurden jedoch mit dem erläuterten Ausführungsbeispiel mit einem Al-Mg-Legierungspulver und einem  $MgO$ -Pulver erzielt.

[0053] Ähnliche nach dem erläuterten Prinzip erhältliche keramische Werkstoffe sind neben dem keramischen Werkstoff mit dem Spinell  $MgAl_2O_4$  keramische Werkstoffe mit den Verbindungen  $Al_6Si_2O_{13}$ ,  $Al_2O_3$ , insbesondere dotiert mit  $MgO$ ,  $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ ,  $Al_2TiO_5$  oder  $Mg_2Al_4SiO_{18}$ .

[0054] Der vorstehend hergestellte keramische Werkstoff eignet sich beispielsweise zum Einbau und zur Abdichtung von Bauelementen, insbesondere Sensorelementen, sowie zur Verwendung in planaren Lambdasonden.

#### Patentansprüche

1. Keramischer Werkstoff mit einer zumindest im Wesentlichen oxidkeramischen Matrix und darin eingebetteten, zumindest überwiegend geschlossenen Poren (13), der durch Reaktionssintern einer Ausgangsmischung mit mindestens einem Metall und/oder mindestens einer Metalllegierung sowie mindestens einem keramischen Werkstoff in einer oxidierenden Atmosphäre erhalten worden ist.
2. Keramischer Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Legierung eine Legierung eines Elementes der dritten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente mit einem Element der ersten und/oder der zweiten Hauptgruppe und/oder der vierten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, und/oder dass das Metall ein Element der zweiten oder dritten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere Al, ist.
3. Keramischer Werkstoff nach Anspruch 2, dadurch

gekennzeichnet, dass die Legierung eine Legierung auf Basis von Aluminium, insbesondere eine Al-Mg-Legierung wie AlMg5, ist.

4. Keramischer Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der keramische Werkstoff ein Metalloxid, insbesondere ein Erdalkalimetalloxid wie MgO oder ein Oxid mit mindestens einem der Elemente Sc, Y, La, Mg, Al, Ca, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Fe, Ta, W oder Si wie SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oder Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ist.

5. Keramischer Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er eine schaumartige Struktur aufweist, wobei das von den Poren (13) eingenommene Volumen bezogen auf das gesamte Volumen des Werkstoffes zwischen 5% und 40%, insbesondere 15% bis 35%, liegt.

6. Keramischer Werkstoff nach Anspruch 1 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass er gasdicht ist.

7. Keramischer Werkstoff nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Poren (13) einen mittleren Porendurchmesser von 1 µm bis 100 µm, insbesondere von 10 µm bis 50 µm, aufweisen.

8. Keramischer Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass metallische Gefügebereiche innerhalb der Matrix vorliegen.

9. Verfahren zur Herstellung eines keramischen Werkstoffes mit einer zumindest im Wesentlichen oxidkeramischen Matrix und darin eingebetteten, zumindest überwiegend geschlossenen Poren (13), insbesondere nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei eine Ausgangsmischung mit mindestens einem Metallpulver und/oder mindestens einem Metalllegierungspulver (10) sowie mindestens einem Keramikpulver (11) vorbereitet wird, die Ausgangsmischung zur Ausbildung eines Grünkörpers einer Formgebung unterzogen wird, und der Grünkörper mittels Reaktionssintern in einer oxidierenden Atmosphäre in den keramischen Werkstoff mit der oxidkeramischen Matrix und den darin eingebetteten, zumindest überwiegend geschlossenen Poren (13) überführt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung der Ausgangsmischung derart gewählt wird, und die im Laufe des Reaktionssinterns erfolgende Wärmebehandlung des Grünkörpers derart erfolgt, dass sich der Grünkörper bei dem Reaktionssintern in seinem Volumen um 0% bis 20%, insbesondere 1% bis 5%, ausdehnt oder dieses nicht ändert.

11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Vorbereiten der Ausgangsmischung ein Mischen des Metallpulvers und/oder des Metalllegierungspulvers (10) sowie des insbesondere als Metalloxidpulver eingesetzten Keramikpulvers, ein Einrühren der Mischung in eine Flüssigkeit, insbesondere einen Alkohol wie Ethanol, und ein zumindest weitgehendes Abziehen, insbesondere ein Verdampfen, der Flüssigkeit umfasst.

12. Verfahren nach Anspruch 9 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Formgebung zur Ausbildung des Grünkörpers ein Verdichten der Ausgangsmischung derart umfasst, dass der Grünkörper danach eine Gründichte von 45% bis 75%, insbesondere 45% bis 55%, aufweist.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallpulver und/oder das Metalllegierungspulver (10) mit einer mittleren Teilchengröße von 1 µm bis 100 µm, insbesondere 10 µm bis 50 µm, eingesetzt wird, und/oder dass das

Keramikpulver (11) mit einer mittleren Teilchengröße von 0,5 µm bis 50 µm, insbesondere 1 µm bis 10 µm, eingesetzt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung der Ausgangsmischung derart gewählt wird, und die im Laufe des Reaktionssinterns erfolgende Wärmebehandlung des Grünkörpers derart erfolgt, dass während der Wärmebehandlung mit einer ansteigenden Temperatur zunächst eine oberflächliche Oxidation der eingesetzten Metallpulverteilen und/oder der Metalllegierungspulverteilen (10) erfolgt, dass mit einer weiteren Erhöhung der Temperatur ein zumindest weitgehendes Schmelzen des Metalles und/oder der Metalllegierung innerhalb der oberflächlich oxidierten Pulverteilen erfolgt, und dass mit einer weiteren Erhöhung der Temperatur ein zumindest bereichsweise Aufbrechen der oberflächlich oxidierten Pulverteilen, ein zumindest teilweises Ausfließen des geschmolzenen Metalls und/oder der geschmolzenen Metalllegierung unter Benetzung der Metalloxidpulverteilen und schließlich eine Ausbildung der oxidkeramischen Matrix durch Reaktion zumindest eines Teils des flüssigen Metalls oder der flüssigen Metalllegierung mit dem Keramikpulver (11) erfolgt.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionssintern unter Luft, Sauerstoff oder sauerstoffhaltiger Atmosphäre erfolgt, wobei das eingesetzte Metall oder die eingesetzte Metalllegierung zumindest teilweise chemisch mit dem Keramikpulver und Sauerstoff reagiert.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmebehandlung zweistufig erfolgt, wobei nach dem Abschluss der ersten Stufe ein mechanisches Bearbeiten wie ein Schleifen, Polieren, Fräsen oder Schneiden des zunächst aus dem Grünkörper erhaltenen Körpers erfolgt, und dass sich daran die zweite Stufe der Wärmebehandlung anschließt, in deren Verlauf sich der keramische Werkstoff bildet.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Formgebung der Ausgangsmischung ohne vorausgehende Vermahlung der Ausgangsmischung erfolgt.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Schmelzpunkt des Metalls oder der Metalllegierung unterhalb von 1000°C liegt, und dass das Keramikpulver (11) von der flüssigen Metallschmelze (10') benetzt wird.

---

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

---



Fig. 1

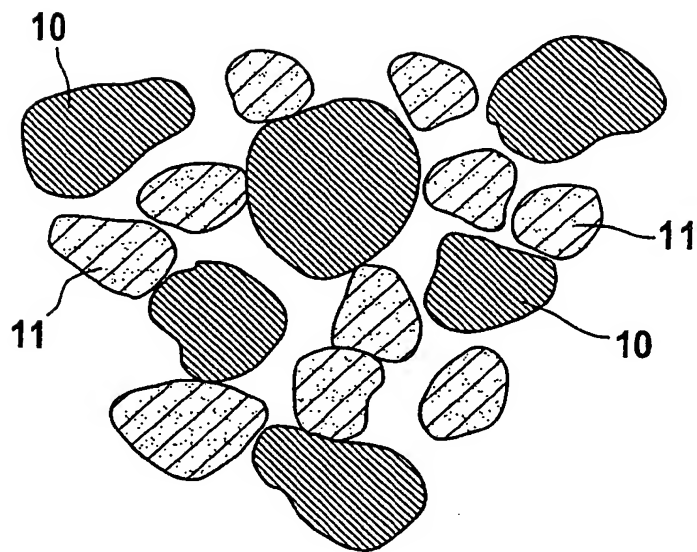


Fig. 2

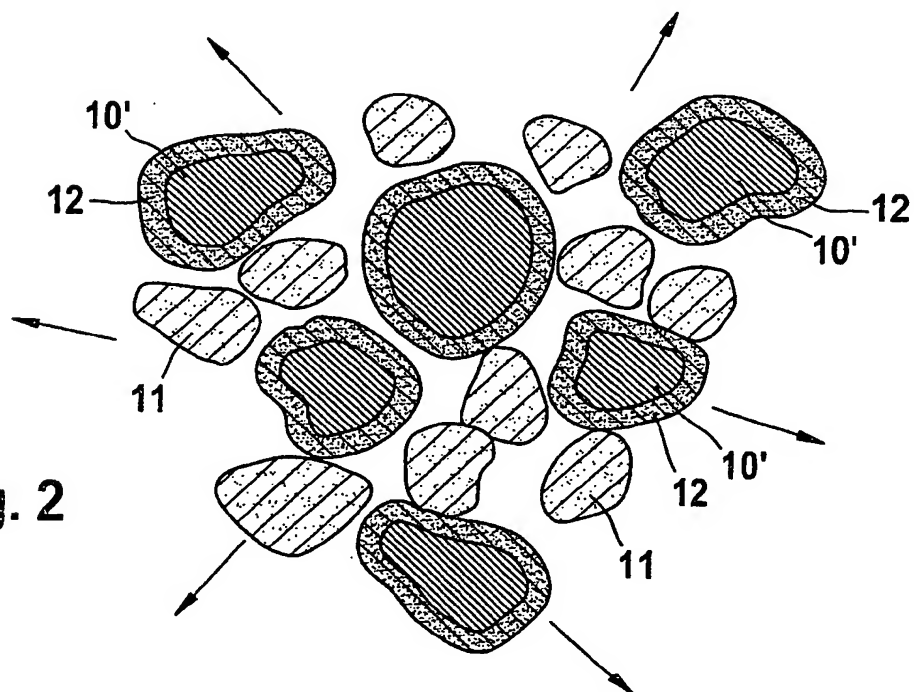
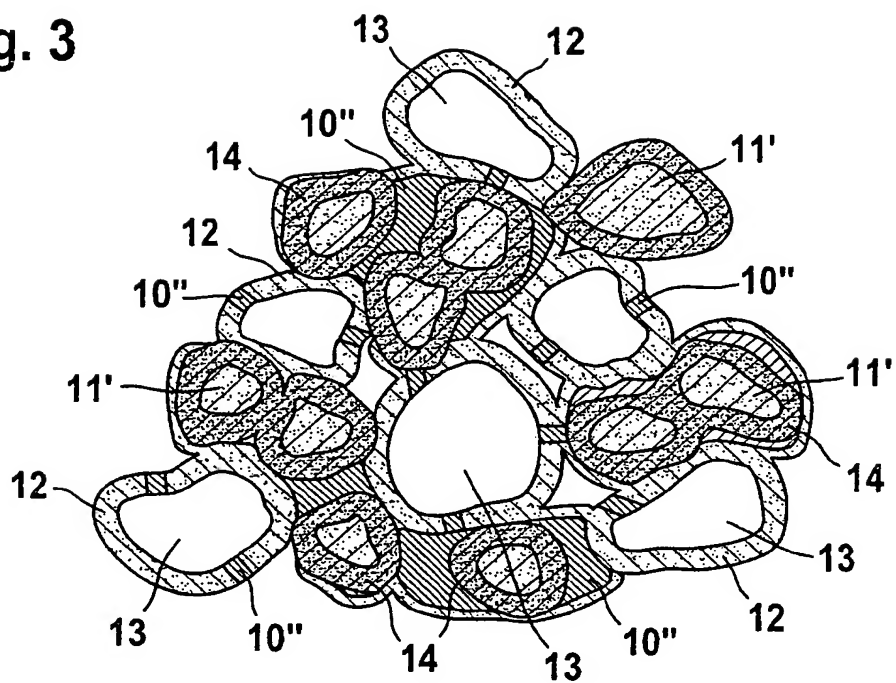


Fig. 3





2/9/1

Derwent WPI

(c) 2005 Thomson Derwent. All rights reserved.

015905774

WPI Acc No: 2004-063614/200407

XRAM Acc No: C04-026152

XRPX Acc No: N04-051478

**Ceramic material for sealing sensor elements used in lambda probes comprises oxide-ceramic matrix with embedded closed pores**

Patent Assignee: BOSCH GMBH ROBERT (BOSC ); UNIV BREMEN (UYBR-N)

Inventor: DIERKES S; GRATHWOHL G; KRISTOFFERSSON A; KUNTZ M; SCHULTE T

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week

DE 10222788 A1 20031211 DE 1022788 A 20020523 200407 B

Priority Applications (No Type Date): DE 1022788 A 20020523

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

DE 10222788 A1 8 C04B-035/65

Abstract (Basic): DE 10222788 A1

NOVELTY - A ceramic material comprises an oxide-ceramic matrix with embedded closed pores. The material is obtained by reaction-sintering a starting mixture containing a metal and/or a metal alloy and a ceramic material in an oxidizing atmosphere.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for the production of the ceramic material.

USE - Used for sealing sensor elements used in lambda probes.

ADVANTAGE - The ceramic material is gas-tight.

pp; 8 DwgNo 0/3

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - CERAMICS AND GLASS - Preferred Features: The ceramic material is an alkaline earth metal, e.g. MgO, or SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, NgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> or Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The pores have an average diameter of 1-100 microns, especially 10-50 microns.

METALLURGY - Preferred Features: The alloy is an alloy of a group IIIa element with a group Ia and/or IIa element and/or group IV element and the metal is preferably Al. The alloy is preferably an AlMg<sub>5</sub> alloy.

Title Terms: CERAMIC; MATERIAL; SEAL; SENSE; ELEMENT; LAMBDA; PROBE; COMPRISE; OXIDE; CERAMIC; MATRIX; EMBED; CLOSE; PORE

Derwent Class: J04; L02; S03

International Patent Class (Main): C04B-035/65

International Patent Class (Additional): C04B-035/01; C04B-035/622

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): J04-C04; L02-A04; L02-J01

Manual Codes (EPI/S-X): S03-E03C; S03-E14P

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**